

CARACTERIZAÇÃO DE ESCAMAS DO PEIXE PIAU (*Leporinus elongatus*) E SUA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE Cu(II) DE MEIO AQUOSO

Elias de Barros Santos, Eunice Fragoso da Silva Vieira*, Antonio Reinaldo Cestari e Ledjane Silva Barreto

Departamento de Química, Centro de Ciências e Estudos de Tecnologia, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000 São Cristóvão - SE, Brasil

Recebido em 4/3/08; aceito em 29/7/08; publicado na web em 20/1/09

CHARACTERIZATION OF THE PIAU FISH (*Leporinus elongatus*) SCALES AND THEIR APPLICATION TO REMOVE Cu(II) FROM AQUEOUS SOLUTIONS. Characterization of fish scales of *Leporinus elongatus* and their application in the removal of Cu(II) from aqueous solutions are described. It was observed that the scales are mainly formed by hydroxyapatite and type I collagen. Adsorption of Cu(II) was performed using batch experiments at 25 °C. The ANOVA statistical results have shown that the Langmuir model was successful applied to determine the maximum adsorption capacity of $2.686 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ and the Langmuir equilibrium parameter (b) of 168.8 L mol^{-1} . The Langmuir separation parameter, R_L , has shown favorable adsorption of Cu(II) on the scales.

Keywords: bioadsorbents; fish scales; copper adsorption.

INTRODUÇÃO

O peixe *Leporinus elongatus* é uma das 110 espécies pertencentes à família Anostomidae, grupo de peixes da ordem Characiformes, existente abundantemente em todas as bacias hidrográficas do Brasil.¹ Conhecido popularmente como piau, tem elevada importância comercial, podendo ser encontrado nos mercados e feiras livres em várias partes do país.

O piau possui escamas do tipo elasmóide, especificamente do tipo ciclóide, caracterizadas por suas elasticidades e formas variáveis.² Estudos de caracterização e morfologia de escamas elasmóides de peixes ósseos indicam que estas consistem de duas regiões distintas: uma fase inorgânica, composta por apatita, e uma fase orgânica composta basicamente por colágeno.^{3,4} Os trabalhos encontrados na literatura exploram escamas de peixes provenientes de ambientes marinhos.³⁻⁶ Apesar das estruturas básicas das escamas serem relativamente semelhantes entre si, sejam de peixe do mar ou de água doce, podem ocorrer diferenças nas quantidades e nos tipos de minerais diferentes da apatita, devido às diferenças dos ambientes aquáticos.³

Na atividade pesqueira, as escamas dos peixes geralmente são descartadas no lixo, salvo quando são coletadas para o artesanato em algumas pequenas comunidades, revelando-se um material de baixo custo e abundante, ainda pouco explorado pela comunidade científica. Geralmente os trabalhos encontrados na literatura apenas se propõem a estudar a idade e o crescimento dos peixes a partir das estruturas anelares das escamas.⁷⁻¹⁰

Materiais que podem ser usados como adsorventes de metais pesados e outros poluentes, conhecidos na literatura como adsorventes de baixo custo, tais como bagaço de cana-de-açúcar, casca de arroz, sabugo de milho e outros, compostos essencialmente por polissacarídeos; para que um material receba esta classificação, as seguintes características são necessárias: deve requerer pouco processamento, ser encontrado em abundância na natureza ou ser um material de despejo de alguma atividade industrial.¹¹

As descargas de efluentes industriais contendo metais pesados, provenientes da mineração, de processos eletrolíticos, da produção

de baterias, dentre outros, têm contribuído para a poluição de águas e solos.¹² Esses metais apresentam vários efeitos danosos à saúde, devido a sua toxicidade e bioacumulação. Dentre os mais comuns, destaca-se o Cu(II); sua acumulação no corpo humano pode causar doenças no cérebro, na pele, no pâncreas e no coração.^{12,13}

Existem vários métodos convencionais para remoção de íons de metais pesados de efluentes aquosos, como a precipitação química, filtração por membranas, troca iônica e adsorção. Cada método citado apresenta vantagens e desvantagens inerentes. Recentemente, a adsorção tem se tornado um método muito atrativo, pois pode extrair metais presentes em níveis muito baixos e não gerar subprodutos tóxicos nos efluentes. Ela pode também utilizar materiais naturais regionalmente disponíveis, minimizando os custos com processamentos, o que ocorre, por exemplo, com o carvão ativado, o qual é considerado um adsorvente de alto custo.¹²⁻¹⁷

Nosso grupo de pesquisa vem trabalhando nos últimos anos no estudo de materiais não agressivos ao meio ambiente e que possam ser usados como adsorventes no tratamento de efluentes aquosos contaminados com metais pesados e/ou corantes têxteis.¹⁸⁻²⁰ Nesta mesma linha, o objetivo deste trabalho foi caracterizar escamas de peixe piau e utilizá-las na remoção de Cu(II) em meio aquoso pelo método de batelada. Os dados de adsorção foram utilizados em modelagem físico-química para calcular parâmetros de adsorção de Cu(II) no equilíbrio.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais

As escamas foram coletadas em uma barraca de venda de peixes na feira livre da cidade de Itabaiana, Sergipe, durante os meses de fevereiro e março de 2006. Os peixes eram provenientes do rio São Francisco e pesavam entre 1,5-2,0 kg e foram pescados durante os meses de janeiro e fevereiro do mesmo ano.

Utilizou-se NaOH e CuCl₂ da Vetec, ambos de grau analítico. O sal de Cu(II) foi seco antes do uso, em linha de vácuo a 150 °C durante 8 h.

*e-mail: eunice@ufs.br

Processamento das escamas

As escamas foram lavadas várias vezes com água destilada, deixadas em contato com uma solução de hidróxido de sódio a pH 9,0 durante 4 h.⁸ Em seguida, foram imersas em um banho ultra-sônico durante 1 h, filtradas e lavadas novamente com água destilada. As escamas tratadas foram secas em estufa durante 6 h a 60 °C e armazenadas em dessecador. Uma amostra das escamas foi triturada em um liquidificador industrial a 10.000 rpm, resultando em uma mistura de escamas nas formas de pó e de fibras. A mistura foi separada em peneira de 48 mesh.

Caracterização das escamas tratadas e trituradas

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Foram obtidas as micrografias e análise de energia dispersiva das escamas trituradas, antes e após adsorção de Cu(II). As medidas foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL-JSM, modelo 6360-LV, sob vácuo, com aceleração do feixe de 20 kV, acoplado a um sistema de análise espectroscópica de energia dispersiva. Todas as amostras foram previamente metalizadas com ouro (espessura média de 12 nm).

Difração de raios-X

Os dados dos difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro de raios-X da marca Rigaku, operando em modo de varredura, com radiação Cu-K α (1,5418 Å) e filtro de níquel, com voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA. A velocidade de varredura utilizada foi de 3°/min 2 θ = 5 a 80°.

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A análise foi feita em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), modelo Spectrum BX da marca Perkin-Elmer, usando a técnica de pastilhas de KBr, no intervalo de 400 a 4000 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹.

Análise elementar

As análises de carbono, hidrogênio e nitrogênio das escamas foram realizadas em triplicata, em um aparelho Perkin-Elmer, modelo 2400.

Análises térmicas

O comportamento térmico das escamas foi determinado por análise termogravimétrica, usando-se amostras de 10 mg, a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min até 900 °C, em atmosfera de nitrogênio. A análise foi executada em um aparelho TGA-DTA, TA Instruments, modelo SDT 2960.

Adsorção de Cu(II) nas escamas tratadas, trituradas e peneiradas

Os experimentos de adsorção foram realizados em duplicata utilizando-se o método de batelada. Em 20 microtubos de vidro foram adicionados 2,0 mL de água destilada. Em seguida foram adicionados volumes da solução de nitrato de cobre 0,200 mol L⁻¹, variando-se de 10 até 200 μ L, em alíquotas individuais de 10 μ L. Deste procedimento foram obtidas 20 amostras de soluções de Cu(NO₃)₂, cujas concentrações iniciais de Cu(II) variaram entre 9,95 x 10⁻⁴ a 1,82 x 10⁻² mol L⁻¹. Os tubos contendo as soluções foram colocados em um banho termostatizado a 25,0 \pm 1,0 °C durante 30 min. Em seguida, adicionaram-se 100 mg de escamas e agitou-se mecanicamente durante 30 h, tempo este necessário para atingir o

equilíbrio químico, encontrado através de experimentos de titulação calorimétrica incremental.¹² As concentrações de equilíbrio foram determinadas utilizando-se um espectrofotômetro de feixe único, modelo 700 Plus, da Femto, em meio amoniacal e, desta forma, os valores de quantidade de Cu(II) adsorvido, N_f (em mol g⁻¹), foram calculados através da Equação 1:

$$N_f = \frac{(C_i - C_{eq})V}{m} \quad (1)$$

onde C_i e C_{eq} são as concentrações, ambos em mol L⁻¹, de íons Cu (II) no início e no equilíbrio do processo, respectivamente; V é o volume da solução em L, e m é a massa das escamas em gramas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As escamas foram lavadas com solução de NaOH para retirar material orgânico composto, essencialmente, por gorduras.⁸ As escamas foram trituradas para obter um material com maior superfície de contato, condição que deve favorecer o processo de adsorção de Cu(II). A imagem de MEV da escama triturada e de alguns espectros de energia dispersiva (EDS) são mostrados na Figura 1. Na micrografia da escama, Figura 1a, a seta do lado esquerdo indica conjuntos de fibras desordenadas de colágeno, provavelmente devido ao processo de trituração. Na parte direita superior dessa figura, indicada por outra seta, nota-se a presença de uma partícula com possível estrutura mi-

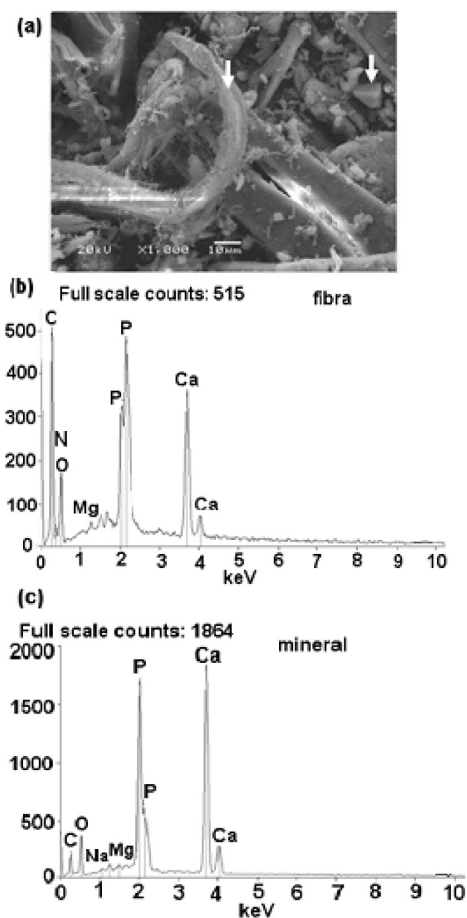


Figura 1. (a) Microscopia eletrônica de varredura da escama de peixe triturada. A seta à esquerda mostra a estrutura fibrosa do material e a seta à direita mostra a presença de uma estrutura mineral ordenada. (b) Espectro de EDS da estrutura fibrosa e (c) espectro de EDS da estrutura mineral (c)

neral ordenada. A análise de EDS da estrutura fibrosa visualizada na Figura 1a é apresentada na Figura 1b e indica a presença de carbono, nitrogênio, oxigênio, magnésio, fósforo e cálcio, como elementos preponderantes. Já a partícula com estrutura cristalina relativamente definida indicada na Figura 1a apresenta uma composição (Figura 1c) distinta, com a presença bem menos evidente de carbono. Essa informação também foi aparentemente evidenciada nos espectros de infravermelho, EDS e DRX.

Os resultados apresentados são muito semelhantes aos observados para as escamas de peixe *Pagrus major*.³ A composição inorgânica sugerida pela literatura indica a presença de P_2O_5 , Na_2O , MgO , CaO e $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Há evidências de que a fase mineral é composta predominantemente por apatita, especificamente pela fase hidroxiapatita devido à relação obtida de Ca/P ser de aproximadamente 1,67, valor esse que está de acordo com dados da literatura.^{3,21,22}

Análises de FTIR e DRX da escama contendo Cu(II) também foram realizadas. No entanto, os resultados não foram apresentados, uma vez que não se observou nenhuma mudança no perfil do espectro de FTIR e no DRX. Os resultados não permitiram concluir se o processo de adsorção do metal ocorre predominantemente por troca iônica ou por interação com os grupos quelantes presentes na matriz do colágeno tipo I, necessitando, assim, de estudos futuros mais detalhados.

O difratograma de raios X R-X das escamas é apresentado na Figura 2. Observam-se reflexões largas, com espaçamentos interplanares (d) iguais a 0,337; 0,274; 0,221; 0,190; 0,179 e 0,169 nm, correspondentes à estrutura da hidroxiapatita. Os picos de difração largos sugerem que os cristais são pequenos, apresentam baixa cristalinidade, ou estão estruturalmente desordenados, ou os três casos.

No espectro de FTIR do material, Figura 3 observam-se fortes

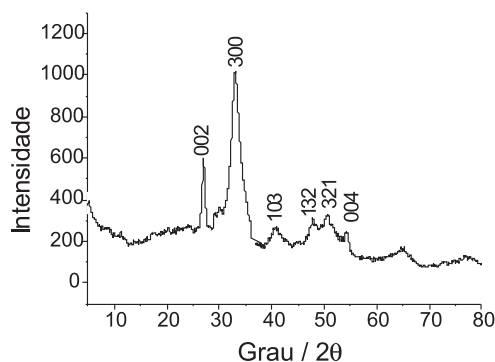


Figura 2. Padrão de difração de raios X das escamas de peixe piau. São mostrados os picos de reflexões correspondentes à hidroxiapatita

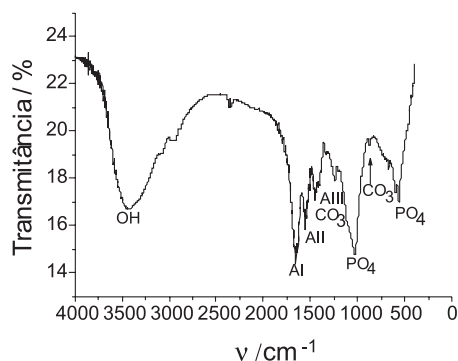


Figura 3. Espectro de infravermelho das escamas de peixe mostrando as bandas de amidas I, II e III (AI, AII e AIII) das fibras de colágeno e as absorvâncias para os íons fosfatos e carbonatos presentes na estrutura tipo apatita

bandas de absorção em 600 e 1020 cm^{-1} correspondentes ao modo vibracional dos íons fosfatos na rede da hidroxiapatita. Os picos em 875, 1420 e 1448 cm^{-1} correspondem à ligação C-O dos grupos carbonatos incorporados na estrutura da apatita. Também podem ser observadas três bandas em 1653, 1567 e 1242 cm^{-1} , correspondentes às amidas I, II e III da estrutura do colágeno, respectivamente.³ A partir das análises de FTIR, MEV/EDS e DRX, sugere-se que as escamas de peixe são, predominantemente, um material do tipo composto consistindo de colágeno tipo I e hidroxiapatita contendo íons carbonatos na sua estrutura.

O colágeno é um bastão helicoidal com três filamentos, apresentando tipicamente 300 nm de comprimento e 1,5 nm de diâmetro.²³ No colágeno tipo I são encontrados os aminoácidos glicina (a proporção em todas as moléculas é de quase um terço), prolina, 4-hidroxi-prolina, 5-hidroxisilina, ácido aspártico, ácido glutâmico, arginina, serina, entre outros.²³ No caso da escama de peixe, a estrutura fibrosa de colágeno serve como matriz para deposição e crescimento dos minerais durante toda a vida do peixe.³

Os teores de C, H e N obtidos por análise elementar foram de 20,16 ± 0,21; 3,37 ± 0,29 e 6,81 ± 0,10%, respectivamente. Embora esses dados não permitam descrever fórmulas moleculares, por se tratar de uma proteína com estrutura complexa, permitem ter um conhecimento aproximado do teor de matéria orgânica nas escamas do peixe piau. Os resultados indicam que o material é constituído por aproximadamente 30% de matéria orgânica, pois o percentual de carbono é predominantemente da estrutura do colágeno, a qual também contém nitrogênio e hidrogênio em quantidade considerável. Neste caso, é preciso levar em conta o percentual de água na amostra, pois a escama de peixe apresenta forte afinidade por água, cujo teor pode ser estimado por termogravimetria.

As curvas de TG-DTG, Figura 4, indicam dois patamares de perda de massa: o primeiro, de 30 a 230 °C, está relacionado à perda de água (13% em massa), o segundo, de 230 a 630 °C, refere-se à perda de matéria orgânica (32% em massa). O percentual restante, 55% em massa, é atribuído à matéria inorgânica, muito provavelmente mais especificamente hidroxiapatita, uma vez que as análises de EDS e DRX sugerem que outros minerais estão presentes em quantidades muito baixas. Alguns autores afirmam que alguns biopolímeros como, por exemplo, polissacarídeos podem estar presentes na fase orgânica das escamas, em pequenas quantidades.³ O percentual de matéria orgânica encontrado por TG apresenta-se próximo do valor calculado pela análise elementar.

O espectro de energia dispersiva da escama após adsorção de Cu(II) é apresentado na Figura 5. Fez-se um mapeamento de 10 pontos da amostra coletada após adsorção, sendo o espectro mostrado uma média dos pontos escolhidos. O resultado apresentou um percentual médio em massa de 5,182% de cobre.

A presença de grupos amina, carboxilatos e fosfatos, dentre

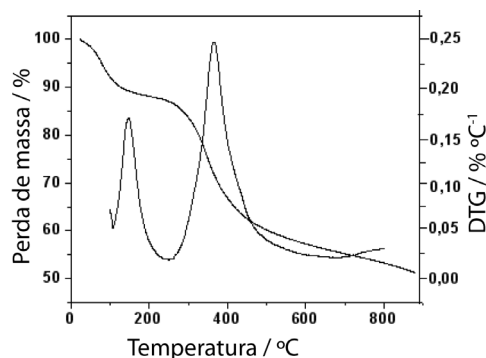


Figura 4. Curvas de TG-DTG da escama de peixe

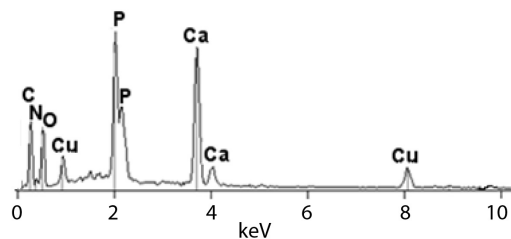


Figura 5. Espectro de energia dispersiva (EDS) da escama de peixe após adsorção de íons Cu(II)

outros, bem como a capacidade de troca iônica da hidroxiapatita atribuem à escama de peixe características de um material com potencial capacidade de aplicação na remoção de metais pesados e outros poluentes.

Os valores de N_f apresentados na Tabela 1, obtidos através da Equação 1, foram ajustados ao modelo de Langmuir, descrito na seguinte forma:^{16,18,19}

$$\frac{C_{eq}}{N_f} = \frac{C_{eq}}{N_{mon}} + \frac{1}{bN_{mon}} \quad (2)$$

onde N_f corresponde à quantidade (em mol g⁻¹) de Cu(II) adsorvido, C_{eq} é a concentração de soluto no equilíbrio (mol L⁻¹), b é um parâmetro de afinidade que inclui a constante de equilíbrio e N_{mon} refere-se à capacidade máxima de adsorção na formação de uma monocamada.

Construindo-se um gráfico de C_{eq}/N_f em função de C_{eq} , obtém-se uma reta cujo coeficiente angular corresponde a $1/N_{mon}$ e o coeficiente

Tabela 1. Valores de concentração de equilíbrio e quantidade de Cu(II) adsorvido na escama de peixe

$C_{eq} / 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	$N_f / 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$
0,39	1,527
0,94	3,478
1,50	5,448
2,01	6,509
2,67	8,306
3,27	9,600
3,78	10,25
4,34	11,27
5,25	13,02
6,16	13,94
6,77	14,85
7,63	15,45
8,29	16,06
9,10	16,59
9,91	17,09
10,72	17,60
11,58	17,79
12,54	18,00
13,15	18,53
13,86	18,61

linear é $1/(b \cdot N_{mon})$. O valor obtido de N_{mon} ($2,686 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$) indica que 59,34% de cobre foram removidos das soluções.

A aplicação do modelo de Langmuir foi avaliada através da análise da variância (ANOVA) da regressão. Os parâmetros apresentados na Tabela 2 indicam que o coeficiente de determinação para o modelo analisado é superior a 99%, o valor do teste F é bem maior que o tabelado a 95% de confiança ($F_{1,18} = 4,41$) e o valor da probabilidade a 95% é menor que 0,0001. Esses resultados indicam que quase toda variabilidade dos dados é explicada e o modelo de Langmuir mostra-se então bastante satisfatório. Os baixos valores dos resíduos e sua estrutura aleatória na distribuição dos pontos sugerem a não ocorrência de erros sistemáticos. Tal análise também indica que o modelo de Langmuir é estatisticamente significativo.²⁴

As características essenciais da Equação de Langmuir podem ser expressas em termos do parâmetro de equilíbrio, R_L , obtido através da seguinte expressão:^{25,26}

$$R_L = \frac{1}{(1 + bC_i)} \quad (3)$$

onde C_i é a concentração inicial mais alta do metal ($1,82 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) e b é a constante obtida através da Equação 2 ($168,8 \text{ L mol}^{-1}$). O valor de R_L encontrado (0,21) situa-se entre 0 e 1, o que indica adsorção espontânea.^{25,26}

Tabela 2. Dados da análise de variância (ANOVA) para o modelo de Langmuir

Fonte	Graus de liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	
Regressão	1	4892,32	4892,32	F=12142,72
Resíduo	18	7,25	0,40	R ² = 0,9985
Total	19	4899,58		P < 0,0001

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos da caracterização das escamas de peixe piau indicam que estas são formadas, predominantemente, por uma fase orgânica, correspondente principalmente ao colágeno tipo I, e uma fase mineral constituída, muito provavelmente, por hidroxiapatita. Esta característica estrutural da escama permite classificá-la como um composto natural, cuja combinação das propriedades dos seus componentes faz do material um potencial adsorvente de baixo custo.

As escamas usadas neste trabalho removeram 59,34% de íons Cu(II) presentes nas soluções aquosas. Esse resultado pode ser considerado muito satisfatório para um material *in natura*, pois as escamas usadas como adsorvente não receberam nenhuma modificação química prévia, o que minimiza os gastos no processo de remoção, caso o material seja usado em larga escala. Também é possível que as escamas sejam mais efetivas na remoção de traços de metal; neste trabalho a faixa de concentração utilizada foi relativamente alta.

Os dados de adsorção ajustaram-se bem ao modelo de isoterma de Langmuir, o que pode ser observado pelos excelentes resultados da ANOVA da regressão. O valor do parâmetro R_L calculado, 0,21, indica que o processo de adsorção de íons Cu(II) nas escamas de peixe é favorável.

Por se tratar de um material encontrado com abundância na natureza e por não necessitar de modificação química, a relação custo/benefício das escamas de peixe poderá favorecer sua aplicação em larga escala na descontaminação de metais pesados. Estudos futuros estendendo suas aplicações a outros metais e outras espécies de con-

taminantes poderão comprovar a eficiência do material para aplicação no setor de meio ambiente.

REFERÊNCIAS

1. Melo, C. E.; Ropke, C. P.; *Ver. Bras. Zool.* **2004**, *21*, 51.
2. Dias, M. A.; *Biol. Pesq.* **2007**, *3*, 1.
3. Ikoma, T.; Kobayashi, H.; Tanaka, J.; Walsh, D.; Mann, S.; *J. Struct. Biol.* **2003**, *142*, 327.
4. Bigi, A.; Burghammer, M.; Falconi, R.; Kock, M. H. J.; Panzavolta, S.; Riekel, C.; *J. Struct. Biol.* **2001**, *136*, 137.
5. Ikoma, T.; Kobayashi, H.; Tanaka, J.; Walsh, D.; Mann, S.; *J. Biol. Macromol.* **2003**, *32*, 199.
6. Stepnowski, P.; Olafsson, G.; Helgason, H.; Jastorff, B.; *Chemosphere* **2004**, *54*, 413.
7. Domingues, W. M.; Hayashi, C.; *Rev. Bras. Biol.* **1998**, *58*, 609.
8. Paiva, M. P.; Carvalho, M. O. X.; Fonteles Filho, A. A.; *Arq. Ciên. Mar* **2004**, *37*, 7.
9. Szeldmayer, S. T.; Able, K. W.; Musik, J. A.; Weinstein, M. P.; *Environ. Biol. Fish.* **1991**, *31*, 87.
10. Werder, U.; Soares, G. M.; *Amazonia* **1984**, *8*, 395.
11. Wan Ngah, W. S.; Hanafiah, M.A.K.M.; *Biores. Technol.* **2008**, *99*, 3935.
12. Santos, E. B., *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Sergipe, 2008.
13. Karabulut, S.; Karabakan, A.; Denizli, A.; Yurum, Y.; *Sep. Sci. Technol.* **2000**, *18*, 177.
14. Leung, W. C.; Wong, M. F.; Chua, H.; Lo, W.; Yu, P. H. F.; Leung, C. K.; *Water Sci. Technol.* **2000**, *41*, 233.
15. Kaya, A.; Oren, A. H.; *J. Hazard. Mater.* **2005**, *125*, 183.
16. Unlu, N.; Ersoz, M.; *J. Hazard. Mater.* **2006**, *136*, 2720.
17. Chan, W. C.; Fu, T. P.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *67*, 1085.
18. Vieira, E. F.; Cestari, A. R.; Santos, E. B.; Dias, F. S.; *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *289*, 42.
19. Vieira, E. F.; Cestari, A. R.; Santos, E. B.; Rezende, C. X.; *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *298*, 74.
20. Anjos, F. S. C.; Vieira, E. F. S.; Cestari, A. R.; *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *253*, 243.
21. Deer, W. A.; Howie, R. A.; Zussman, J.; *Minerais Constituintes das Rochas: Uma Introdução*, 2ª ed., Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 2000.
22. Mavropoulos, E.; *Dissertação de Mestrado*, Fundação Oswaldo Cruz, Brasil, 1999.
23. Stryer, L.; *Bioquímica*, 3ª ed., Guanabara Koogan Rio de Janeiro, 1992.:
24. Barros Neto, B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E.; *Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria*, 2ª ed, Editora da Unicamp: Campinas, 2003.
25. Karthikeyan, G.; Anbalagan, K.; Andal, N. M.; *J. Chem. Sci.* **2004**, *116*, 119.
26. Soares, M. R.; Alleoni, L. R. F.; Casagrande, J. C.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 1014.